

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-085861

(43)Date of publication of application : 02.04.1996

(51)Int.Cl.

C23C 8/12

(21)Application number : 06-248305

(71)Applicant : USHIO INC

(22)Date of filing : 19.09.1994

(72)Inventor : SUGAWARA HIROSHI
IGARASHI RYUSHI
HIRAMOTO TATSUMI
MATSUNO HIROMITSU

(54) OXIDATION OF SURFACE OF BODY TO BE TREATED OR MATERIAL ON THE SAME SURFACE UNDER REDUCED PRESSURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To further increase cleaning speed and to enable uniform treatment even to a rugged surface by carrying out cleaning under reduced pressure in UV/O₃ cleaning with a dielectric barriered discharge lamp contg. gaseous xenon.

CONSTITUTION: Oxygen or oxygen-contg. fluid is irradiated under reduced pressure with vacuum UV radiated from a dielectric barriered discharge lamp contg. gaseous xenon or xenon-based gas to form ozone and active oxidizing decomposed matter by a photochemical reaction. These products are brought into contact with the surface of a body to be treated or a material on its surface. Cleaning speed is increased under reduced pressure as compared with the conventional speed and high concn. ozone or active oxidizing matter is obtd. without using an ozonizer. High treatment speed is attained, the interval between the light source and the body to be treated can be widened and even the rugged surface of a body to be treated can be uniformly treated.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.12.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2948110

[Date of registration] 02.07.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Vacuum-ultraviolet light emitted from a dielectric barrier discharge lamp which enclosed gas which used a xenon or a xenon as a principal component Irradiate a fluid which contains oxygen or oxygen under reduced pressure, and photochemical reaction is made to generate ozone and an activity oxidizing quality decomposition product. How to oxidize under reduced pressure of material on a processed material body surface which this ozone and an activity oxidizing quality decomposition product are made to contact material on a processed material body surface or the surface concerned, and is characterized by making the surface or the material concerned concerned oxidize, or the surface concerned.

[Claim 2] Vacuum-ultraviolet light emitted from a dielectric barrier discharge lamp which enclosed gas which used a xenon or a xenon as a principal component While irradiating a fluid which contains oxygen or oxygen under reduced pressure, making photochemical reaction generate ozone and an activity oxidizing quality decomposition product and making this ozone and an activity oxidizing quality decomposition product contact material on a processed material body surface or the surface concerned How to oxidize under reduced pressure of material on a processed material body surface which irradiates said ultraviolet radiation also at the surface or the material concerned concerned, and is characterized by making the surface or the material concerned concerned oxidize in those collaboration operations, or the surface concerned.

[Claim 3] How to oxidize under reduced pressure of material on claim 1 characterized by what was specified to $1 \times 10^{-5} < p < 0.2$ when oxygen tension of a fluid containing oxygen or oxygen is set to p (atmospheric pressure), a processed material body surface according to claim 2, or the surface concerned.

[Claim 4] How to oxidize under reduced pressure of material on a processed material body surface according to claim 3 or the surface concerned from claim 1 characterized by oxidizing so that a surface of the surface concerned or an oxide of the material concerned may be separated or removed from the surface concerned as a gas in case material on a processed material body surface or the surface concerned is made to oxidize.

[Translation done.]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the oxidation method of the processed material for the wettability improvement by reforming of formation of the oxide skin on a metal or the surface of a semiconductor, removal of the dirt of the organic compound adhering to a surface of metal or the glass plate surface, ashing of the unnecessary photoresist on a silicon wafer, dry precision washing, or a processed material body surface etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] the discharge gas which there is a Japan public presentation patent official report common No. 7353 [two to] if it considers as the technology relevant to this invention, and forms an excimer molecule there at a discharge container — being filled up — dielectric barrier discharge (alias name ozonizer discharge or silent discharge.) An excimer molecule is made to form by refer to the 263rd page of the reprint 7 ***** in Institute of Electrical Engineers of Japan issue revised new edition (discharge handbook) June, Heisei 1, and the radiator which takes out the light emitted from this excimer molecule, i.e., a dielectric barrier discharge lamp, is indicated. On the other hand, UV/O₃ which used the co-operation operation of ultraviolet radiation and ozone as a method of performing organic substance removal of the surface, removal of an unnecessary resist, dry precision washing, oxidizing-zone formation of a surface of metal, etc. without damaging a processed material in recent years Processing was developed and it resulted in utilization. Although a principle, equipment, the cleaning effect, the use, etc. are explained to Chapter 9 (the 313rd page and (henceforth reference 1)) of a book "the new technology of ozone use" (3 **** bookstore issue, November 20, Showa 61) by details about "UV/O₃ processing", [page / 301st] According to it, the light of 185nm of vacuum-ultraviolet light emitted from a low-pressure mercury lamp is irradiated, and ozone is making air, the air which added oxygen, and oxygen gas generate it. And said a part of ozone is decomposed with the light of 254nm of far-ultraviolet light emitted from the same low-pressure mercury lamp, ozone and ozonolysis gas are contacted to a processed material body surface, the organic contamination on the surface concerned is oxidized, and it is CO₂. It is made to change to low-molecular oxides, such as H₂O, and dry precision washing of the surface concerned is carried out by removing.

[0003] Moreover, the ozone made with the ozonizer is led to a processing room as other methods, and the light of 254nm of far-ultraviolet light emitted from a low pressure mercury lamp is irradiated at ozone, it decomposes, ozone and ozonolysis gas are contacted to a processed material body surface, and oxidation removal of the organic contamination on the surface concerned is carried out.

[0004] the value of distance d (cm) which 185nm light will penetrate if an ozone level is low and tends to make [many] absolute magnitude of the ozone to generate in the technology of the reference 1 above-mentioned publication when not using an ozonizer — oxygen tension p (atmospheric pressure) — 0.2 atmospheric pressures — the value of 10cm or more, i.e., d₉₀, — about 2 — it had to enlarge more. Therefore, while there was a defect which equipment enlarges, high-concentration ozone was not obtained, but the process speed was slow. On the other hand, when an ozonizer was used, itself is expensive equipment, the economical problem occurred, and usable conditions were narrowed.

[0005] The light source currently used for the method described above was a low-pressure mercury lamp (wavelength of 254nm, 185nm). On the other hand, ** and others is collection of 41st Japan Society of Applied Physics relation union lecture meeting lecture summaries 30 p-ZE -2, and is UV/O₃ on the surface of glass. In washing, by using the dielectric barrier discharge lamp which has main wavelength in 172nm which enclosed xenon gas has reported that high-speed washing processing is attained compared with a low-pressure mercury lamp, and that process processing at low temperature is attained.

[0006] oxygen-content child O₂ from — it is called light with a wavelength of 175nm or less that the

strong active oxygen O of oxidation capacity (1D) is directly generable, and vacuum-ultraviolet light with a main wavelength of 172nm which a dielectric barrier discharge lamp emits can generate direct active oxygen O (1D). On the other hand, it cannot generate directly and a low-pressure mercury lamp is ozone O₃ once at 185nm light. It generates, and it is decomposed with 254nm light and active oxygen O (1D) is generated. However, the luminous efficiency of 185nm is quite low compared with a barrier discharge lamp, therefore the generation effectiveness of active oxygen O (1D) is inferior. Moreover, 172nm is as large as 15cm⁻¹ to 185nm of the absorption-of-light coefficient by ambient atmosphere oxygen being 0.8cm⁻¹. then, it can say that the direction of a dielectric barrier discharge lamp is alike compared with a low-pressure mercury lamp, and that the ozone near the light source and the concentration of active oxygen are large. thus, although the dielectric barrier discharge lamp has the oxidation capacity which was excellent compared with the low-pressure mercury lamp, in the processing under old atmospheric pressure, the effect is not enough demonstrated depending on the irregularity of (2) processed-material body surface whose distance from (1) light source to a processed material object is too short — (3) — the defect or the technical problem of the optimal processing conditions not being attained occurred. [moreover,]

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is made in view of the above-mentioned situation. The purpose Even if it does not use an ozonizer, high-concentration ozone or a high-concentration activity oxidizing quality decomposition product is acquired, therefore are cheap. A process speed is large and the distance from the light source to a processed material object can be earned. It is in offering the method of oxidizing the material on the processed material body surface which can be processed to homogeneity, or the surface concerned also to the irregularity of a processed material body surface, the method of carrying out oxidation removal of a contamination or the unnecessary organic substance, or the method of being smeared and improving a sex.

[0008]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the purpose of this invention, following oxidation methods are adopted in this invention.

(1) Irradiate a fluid which contains oxygen or oxygen for vacuum-ultraviolet light emitted from a dielectric barrier discharge lamp which enclosed gas which used a xenon or a xenon as a principal component under reduced pressure, make ozone and an activity oxidizing quality decomposition product generate, make this ozone and an activity oxidizing quality decomposition product contact material on a processed material body surface or the surface concerned, and make the surface or the material concerned concerned oxidize by photochemical reaction.

(2) Vacuum-ultraviolet light emitted from a dielectric barrier discharge lamp which enclosed gas which used a xenon or a xenon as a principal component While irradiating a fluid which contains oxygen or oxygen under reduced pressure, making photochemical reaction generate ozone and an activity oxidizing quality decomposition product and making this ozone and an activity oxidizing quality decomposition product contact material on a processed material body surface or the surface concerned Said ultraviolet radiation is irradiated also at the surface or the material concerned concerned, and the surface or the material concerned concerned is made to oxidize in those collaboration operations.

[0009] In here, it can say that it is good in a material with which it being easy to use duplex cylindrical or a plane mold and all or a part of takeoff connection of vacuum-ultraviolet light were chosen from from especially as a configuration of a dielectric barrier discharge lamp among synthetic quartz glass, sapphire, alkali-metal halide, or alkaline-earth-metal halide.

[0010] It is good to specify to $1 \times 10^{-5} < p < 0.2$, in order to make processing speed quicker than the time of the conventional atmospheric pressure, when oxygen tension of a fluid which contains oxygen or oxygen under reduced pressure is practically set to p (atmospheric pressure), and in order to acquire a still more remarkable effect, it is good to limit the above-mentioned convention range to further $0.005 < p < 0.05$. If it is the case of removal of an unnecessary photoresist, in case material on a processed material body surface or the surface concerned will be made to oxidize, since a vapor rate is rash as a gas, a surface of the surface concerned or an oxide of the material concerned can oxidize so that it may be efficiently separated or removed from the surface concerned.

[0011]

[Function] It is filled with the gas for discharge which forms an excimer molecule in a discharge container, and an excimer molecule is made to form by dielectric barrier discharge, and the radiator which takes out the light emitted from this excimer molecule, i.e., a dielectric barrier discharge lamp, has the various features it is featureless to a conventional low pressure mercury lamp and a conventional high-voltage-arc electric-discharge lamp. This lamp itself is known by JP,2-7353,A etc. In this invention, the gas which uses a xenon or a xenon as a principal component is specified as gas for discharge.

[0012] It turned out that high-concentration ozone and a high-concentration activity oxidizing quality decomposition product will be acquired [light / (main wavelength of 172nm) / which is generated when the excimer (Xe2*) of the xenon excited with the dielectric barrier discharge lamp dissociates in a xenon atom conventionally, as stated above] in oxygen or oxygen rather than the case of 185nm of ultraviolet radiation emitted from a low-pressure mercury lamp if the fluid to contain is irradiated.

[0013] At this invention, it is UV/O3. In washing, optimization in the ambient atmosphere of the general condition currently performed conventionally was considered, and investigation and an experiment were conducted about the pressure dependency of washing. Consequently, under reduced pressure, it found out that a backwashing rate improved compared with the former, and optimum conditions were searched for.

[0014] The improvement in the backwashing rate under reduced pressure can be presumed as follows.

UV/O3 It is thought by washing that it is washed at the following step.

(1) Generation O2 of ozone and active oxygen + hnu → O(1D)+ O (3P)

Balking from the surface by the excited molecule of O(3P)+O2 → O2 → O(3P)+ O2(2) O2, the organic compound on the diffusion (3) surface to the washed field of O (3P) and O (1D), oxidation reaction of oxygen active species, and evaporation O3O3 (washing) + hnu → O(1D)+

[0015] It is thought that any become a rate-limiting process in these processes changes with the pressures of an ambient atmosphere. namely, — a low voltage force field — the generating speed of active oxygen — it is thought that it is rate-limiting, and process speed is determined by the diffusion rate rate-limiting of active oxygen in a high-pressure force field, and is determined by both ****-ization in the staging area. Since a life, a diffusion rate, etc. of active oxygen are greatly dependent on a pressure, it is thought that the optimal washing conditions are attained in the field shown in the above-mentioned convention range. On the other hand, by making it reduced pressure, it is rash also in the vapor rate of the oxidized material, and it is thought that it contributes to much more backwashing rate rise. This is considered that the effect becomes large when extensive evaporation material, such as ashing, exists.

[0016]

[Example] Drawing 1 is the schematic diagram of the dielectric barrier discharge lamp used for this invention. In drawing 1 , the discharge container 1 is a product made from synthetic quartz with an overall length of about 150mm, and is the structure which has arranged the with an outer-diameter thickness [1mm thickness of 14mm] inner tube 2, and the with a bore thickness [1mm thickness of about 24mm] outside pipe 3 on the same axle, and formed the bell shape discharge space 7. The outside pipe 3 is making the dielectric barrier of dielectric barrier discharge, and optical ejection window part material serve a double purpose, and the mesh electrode 4 is formed. The aluminum thin film electrode 5 which served as the reflecting plate of light and the electrode of dielectric barrier discharge is formed in the inside of an inside pipe. 250-torr xenon gas was enclosed with the discharge space 7 of a discharge container as discharge gas. The getter 6 is formed in the getter room 8. In the inside dead air space 9 of a lamp, a cooling fluid, for example, cooling nitrogen gas, can be poured now if needed. According to the power supply 10, this dielectric barrier discharge lamp was turned on in 20W of inputs here. Consequently, the ultraviolet radiation which has the maximum radiation value in wavelength of 172nm was emitted efficiently.

[0017] Drawing 2 is explanatory drawing of the surface washing method of the slide glass which used the above-mentioned lamp. In drawing 2 , 11 is a processing room, in the interior, the sample base 12 and the size 1cmx2cm slide glass 13 carried on the base are arranged, and the above-mentioned lamp is arranged through the exposure aperture 14 made from synthetic quartz in the upper part. The oxidizing quality fluid entrance 15 and exhaust port 16 containing oxygen or oxygen of gas are prepared in the processing room 11, it connects with evacuation equipment 22 through the bulb 21 at the exhaust port, and it is possible to decompress to the pressure of arbitration. The source 19 of nitrogen gas and the source 20 of oxygen gas have connected with the entrance through a mixing chamber 17 and a bulb 18.

[0018] Used such irradiation equipment, made the electrical input of the above-mentioned lamp into 20W, the partial pressure p (atmospheric pressure) of distance [on an exposure aperture and the surface of slide glass] d (cm) and the oxygen of the processing interior of a room was made to change, and the backwashing rate was investigated. In addition, the slide glass used for evaluation carried out ultrasonic cleaning for 5 minutes in isopropyl alcohol (it is called Following IPA.) as pretreatment, and what was left for 2 or 3 days in after [an air drying] atmospheric air was used for it. In evaluation of a backwashing rate, the contact angle of pure water was measured with the contact angle plan. The one where the thickness of a surface organic contamination layer is thicker has a large contact angle, and the contact angle is said to be about 0.1 or less molecular layers at 3 times. Moreover, the contact angle which is not glared [of this sample] was about 49 degrees.

[0019] A result is as in the table shown in drawing 3 . Drawing 3 is explanatory drawing of the data of a contact angle (degree). Irradiation time was fixed to 5 seconds, irradiation range d (mm) was changed, and

the result of having shaken oxygen tension p (atmospheric pressure) and having measured the contact angle (degree) was summarized. According to this result, it turns out first under atmospheric pressure that a contact angle becomes 30 degrees at the time of the irradiation range of 1mm. Moreover, it turns out that an irradiation range is made larger than 1mm, and a contact angle will also become small and will go if oxygen tension is lowered and it goes under reduced pressure. Even in the place of 10^{-3} to 10^{-4} atmospheric pressure with quite low oxygen tension, a contact angle can be made smaller than the time of atmospheric pressure by taking a large irradiation range. From this, by choosing an irradiation range suitably shows that a backwashing rate improves under reduced pressure compared with washing under the conventional atmospheric pressure. Furthermore, if oxygen tension is limited to the range of 0.005 to 0.05 atmospheric pressures, a contact angle becomes a one half degree under atmospheric pressure, and the effect of washing is remarkable.

[0020] Drawing 4 is explanatory drawing of the data of the result of having compared change by the irradiation time (second) of a contact angle (degree) according to the conventional conditions and the optimum conditions under the reduced pressure found out by this invention. According to this result, by this invention, the contact angle is [that irradiation time had required for a contact angle becoming 10 or less degrees conventionally about 30 seconds] small to 4 times by the irradiation time for 10 seconds. Therefore, in this invention, it turns out that there is one 3 times the backwashing rate of this.

[0021]

[Effect of the Invention] Since the ozone and the activity oxidizing quality decomposition product of high concentration of 10 times or more arise compared with the case where the conventional low-pressure mercury lamp is used, the narrow field of this lamp and a processed material body surface, especially near the processed material body surface, the method of oxidizing the material on the processed material body surface using a dielectric barrier discharge lamp or the surface concerned has a remarkably large speed which oxidizes the object on a processed material body surface or the surface concerned. It is admitted that the effect improves further under reduced pressure, and a much more remarkable effect is accepted on some conditions. And washing speed is not spoiled at all for a remarkable irradiation range in the ability of the irradiation range which was a defect not to be earned by the processing under atmospheric pressure. Moreover, washing becomes possible effectively to irregularity with the deep surface similarly.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-85861

(43) 公開日 平成8年(1996)4月2日

(51) Int. Cl.⁸

C 2 3 C 8/12

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-248305

(22) 出願日 平成6年(1994)9月19日

(71) 出願人 000102212

ウシオ電機株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番1号 朝日東海ビル19階

(72) 発明者 菅原 寛

兵庫県姫路市別所町佐土1194番地 ウシオ電機株式会社内

(72) 発明者 五十嵐 龍志

兵庫県姫路市別所町佐土1194番地 ウシオ電機株式会社内

(72) 発明者 平本 立躬

兵庫県姫路市別所町佐土1194番地 ウシオ電機株式会社内

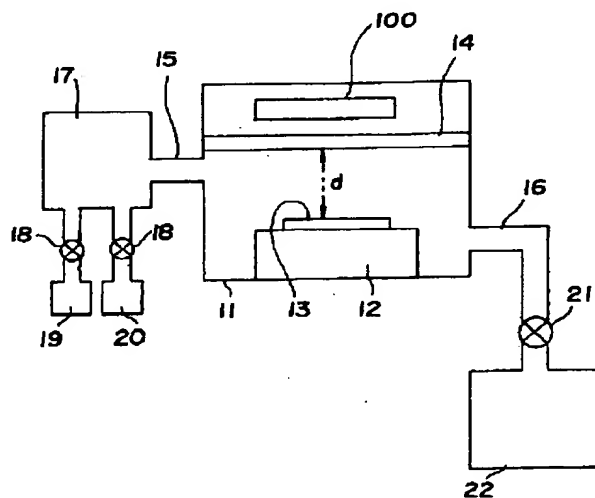
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 被処理物体表面または当該表面上の物質を減圧下で酸化する方法

(57) 【要約】

【目的】 オゾン発生機を使用しなくても、高濃度のオゾンあるいは活性酸化性分解物が得られ、したがって安価で、処理スピードが大きく、また、光源から被処理物体までの距離が稼げ、被処理物体表面の凹凸にも均一に処理できる、被処理物体表面もしくは当該表面上の物質を酸化する方法、汚染物や不要有機物を酸化除去する方法、もしくは濡れ性を改善する方法を提供する。

【構成】 キセノンあるいはキセノンを主成分としたガスを封入した誘電体バリア放電ランプから放射される真空紫外光を、減圧下で酸素または酸素を含有する流体に照射し、光化学反応によってオゾンおよび活性酸化性分解物を生成せしめ、このオゾンおよび活性酸化性分解物を被処理物体表面または当該表面上の物質に接触せしめて、当該表面もしくは当該物質を酸化せしめる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 キセノンあるいはキセノンを主成分としたガスを封入した誘電体バリア放電ランプから放射される真空紫外光を、減圧下で酸素または酸素を含有する流体に照射し、光化学反応によってオゾンおよび活性酸化性分解物を生成せしめ、このオゾンおよび活性酸化性分解物を被処理物体表面または当該表面上の物質に接触せしめて、当該表面もしくは当該物質を酸化せしめることを特徴とする、被処理物体表面または当該表面上の物質を減圧下で酸化する方法。

【請求項2】 キセノンあるいはキセノンを主成分としたガスを封入した誘電体バリア放電ランプから放射される真空紫外光を、減圧下で酸素または酸素を含有する流体に照射し、光化学反応によってオゾンおよび活性酸化性分解物を生成せしめ、このオゾンおよび活性酸化性分解物を被処理物体表面または当該表面上の物質に接触せしめるとともに、前記紫外光を当該表面または当該物質にも照射し、それらの協働作用で、当該表面もしくは当該物質を酸化せしめることを特徴とする、被処理物体表面または当該表面上の物質を減圧下で酸化する方法。

【請求項3】 酸素または酸素を含有する流体の酸素分圧を p （気圧）とした時、 $1 \times 10^{-5} < p < 0.2$ に規定したことを特徴とする、請求項1もしくは請求項2に記載の、被処理物体表面または当該表面上の物質を減圧下で酸化する方法。

【請求項4】 被処理物体表面または当該表面上の物質を酸化せしめる際、当該表面の表層または当該物質の酸化物が気体として当該表面から遊離もしくは除去されるように酸化することを特徴とする、請求項1から請求項3に記載の、被処理物体表面または当該表面上の物質を減圧下で酸化する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、金属や半導体表面の酸化被膜の形成、金属表面やガラス板表面に付着した有機化合物の汚れの除去、シリコンウエハ上の不要フォトリソのアッシング、ドライ精密洗浄、または被処理物体表面の改質による濡れ性の改善などのための被処理物の酸化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】本発明に関連した技術としては例えば、日本国公開特許公報平2-7353号があり、そこには、放電容器にエキシマ分子を形成する放電ガスを充填し、誘電体バリア放電（別名オゾナイザー放電あるいは無声放電。電気学会発行改訂新版（放電ハンドブック）平成1年6月再版7刷発行第263ページ参照）によってエキシマ分子を形成せしめ、該エキシマ分子から放射される光を取り出す放射器、すなわち誘電体バリア放電ランプについて記載されている。他方、近年、被処理物を傷めないでその表面の有機物除去、不要レジストの除

去、ドライ精密洗浄、金属表面の酸化層形成などを行う方法として紫外光とオゾンの協働作用を利用したUV/O₃処理が開発され、実用化に至った。「UV/O₃処理」については例えば単行本「オゾン利用の新技术」

（三ゆう書房発行、昭和61年11月20日）の第9章（第301頁から第313頁、（以下文献1という））に原理、装置、洗浄効果、用途などが詳細に解説されているが、それによると、オゾンは低圧水銀ランプから放射される真空紫外光185nmの光を、空気や、酸素を加えた空気や、酸素ガスに照射して発生させている。そして、同じ低圧水銀ランプから放射される遠紫外光254nmの光で前記オゾンの一部を分解し、オゾンとオゾン分解ガスを被処理物体表面と接触させて、当該表面上の有機汚染物を酸化させ、CO₂やH₂Oなどの低分子酸化物に変化させ、除去することによって当該表面をドライ精密洗浄している。

【0003】また、他の方法として、オゾン発生機で作ったオゾンを処理室へ導き、低圧水銀灯から放射される遠紫外光254nmの光をオゾンに照射して分解し、オゾンとオゾン分解ガスを被処理物体表面に接触させ、当該表面上の有機汚染物を酸化除去している。

【0004】上記の文献1記載の技術においては、オゾン発生機を使用しない場合は、オゾン濃度が低く、生成するオゾンの絶対量を多くしようとすると、185nmの光が透過する距離 d （cm）の値を、酸素分圧 p （気圧）が0.2気圧で10cm以上、つまり $d \times p$ の値を約2より大きくしなければならなかった。そのため、装置が大型化してしまう欠点があると同時に高濃度のオゾンが得られず、処理スピードが遅かった。他方、オゾン発生機を使う場合は、それ自体が高価な装置であり、経済的な問題が発生し、使用可能な条件を狭めていた。

【0005】上記で述べられた方法に使用されている光源は低圧水銀ランプ（波長254nm、185nm）であった。他方、磯らは第41回応用物理学会関係連合講演会講演要旨集30p-ZE-2で、ガラス表面のUV/O₃洗浄において、キセノンガスを封入した172nmに中心波長を持つ誘電体バリア放電ランプを使用することによって、低圧水銀ランプに比べ高速の洗浄処理が可能になること、および低温でのプロセス処理が可能になることを報告している。

【0006】酸素分子O₂から直接に酸化能力の強い活性酸素O（¹D）を生成できるのは、175nm以下の波長の光と言われており、誘電体バリア放電ランプが放射する中心波長172nmの真空紫外光は、直接活性酸素O（¹D）を生成できる。他方、低圧水銀ランプは直接には生成できなく、185nmの光で一度オゾンO₃を生成し、それを254nmの光で分解して活性酸素O（¹D）を生成している。しかし、185nmの発光効率はバリア放電ランプに比べかなり低く、したがって活性酸素O（¹D）の生成効率は劣る。また、雰囲気酸素

による光の吸収係数は、185nmが 0.8 cm^{-1} であるのに対して172nmは 15 cm^{-1} と大きい。そこで誘電体バリア放電ランプの方が低圧水銀ランプに比べ、光源近傍でのオゾンおよび活性酸素の濃度が格段に大きいことが言える。このように誘電体バリア放電ランプは低圧水銀ランプに比べて優れた酸化能力を持っているが、これまでの大気圧下での処理では、(1)光源から被処理物体までの距離が短すぎる、(2)被処理物体表面の凹凸によってはその効果が十分発揮されない、また、(3)最適の処理条件が達成されていないなどの欠点あるいは課題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑みなされたものであって、その目的は、オゾン発生機を使用しなくても、高濃度のオゾンあるいは活性酸化性分解物が得られ、したがって安価で、処理スピードが大きく、また、光源から被処理物体までの距離が稼げ、被処理物体表面の凹凸にも均一に処理できる、被処理物体表面もしくは当該表面上の物質を酸化する方法、汚染物や不要有機物を酸化除去する方法、もしくは塗れ性を改善する方法を提供することにある。

【0008】

【問題を解決するための手段】本発明の目的を達成するため、本発明においては、次のような酸化方法を採用する。

(1) キセノンあるいはキセノンを主成分としたガスを封入した誘電体バリア放電ランプから放射される真空紫外光を、減圧下で酸素または酸素を含有する流体に照射し、光化学反応によってオゾンおよび活性酸化性分解物を生成せしめ、このオゾンおよび活性酸化性分解物を被処理物体表面または当該表面上の物質に接触せしめて、当該表面もしくは当該物質を酸化せしめる。

(2) キセノンあるいはキセノンを主成分としたガスを封入した誘電体バリア放電ランプから放射される真空紫外光を、減圧下で酸素または酸素を含有する流体に照射し、光化学反応によってオゾンおよび活性酸化性分解物を生成せしめ、このオゾンおよび活性酸化性分解物を被処理物体表面または当該表面上の物質に接触せしめるとともに、前記紫外光を当該表面または当該物質にも照射し、それらの協働作用で、当該表面もしくは当該物質を酸化せしめる。

【0009】ここにおいて、誘電体バリア放電ランプの形状としては、特に、二重円筒型もしくは平面型が使いやすいこと、および、真空紫外光の取り出し部の全部もしくは一部が、合成石英ガラス、サファイア、アルカリ金属ハライドもしくはアルカリ土類金属ハライドのうちから選択された材料が良いことが言える。

【0010】実用上は、減圧下で酸素または酸素を含有する流体の酸素分圧を p (気圧)とした時、処理速度を従来の大気圧の時より速くするために、 $1 \times 10^{-5} < p$

< 0.2 に規定するのが良いし、さらに顕著な効果を得るためには、上記規定範囲をさらに $0.005 < p < 0.05$ に限定することが良い。不要フォトリソの除去の場合であれば、被処理物体表面または当該表面上の物質を酸化せしめる際、当該表面の表層または当該物質の酸化物が気体として蒸発速度が早まるので効率良く当該表面から遊離もしくは除去されるように酸化することができる。

【0011】

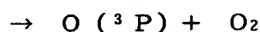
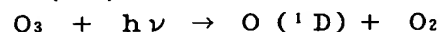
【作用】放電容器内にエキシマ分子を形成する放電用ガスを充満し、誘電体バリア放電によってエキシマ分子を形成せしめ、該エキシマ分子から放射される光を取り出す放射器、すなわち誘電体バリア放電ランプは、従来の低圧水銀灯や高圧アーク放電灯にはない種々の特徴を有している。このランプ自体は、例えば特開平2-7353等によって既知である。本発明においては、放電用ガスとして、キセノンもしくはキセノンを主成分とするガスを指定する。

【0012】上記で述べてきたように、従来、誘電体バリア放電ランプによって励起されたキセノンのエキシマ(Xe_2^*)がキセノン原子に解離する時発生する光(中心波長172nm)を酸素または酸素を含有する流体に照射すると、低圧水銀ランプから放射される紫外光185nmの場合よりも高濃度のオゾンと活性酸化性分解物が得られることが分かっていた。

【0013】本発明では、UV/O₃洗浄において、従来より行われていた一般条件の雰囲気での最適化について検討を行い、洗浄の圧力依存性について調査、実験を行った。その結果、減圧下では従来に比べて洗浄速度が向上することを見だし、最適条件を求めた。

【0014】減圧下での洗浄速度の向上は次のように推定できる。UV/O₃洗浄では次のステップで洗浄されと考えられている。

(1) オゾンおよび活性酸素の生成



(2) O₂の励起分子、O(³P)、O(¹D)の被洗浄面への拡散

(3) 表面上の有機化合物と酸素活性種の酸化反応と気化による表面からの離脱(洗浄)

【0015】これらのプロセスで、いずれが律速プロセスになるかは雰囲気圧力によって変化すると考えられる。すなわち、低圧力領域では活性酸素の発生速度律速で、高圧力領域では活性酸素の拡散速度律速、その中間領域では両者の均合化によってプロセス速度が決定されるものと考えられる。活性酸素の寿命や拡散速度等は圧力に大きく依存するので、上記規定範囲で示した領域で最適の洗浄条件が達成されるものと考えられる。他方、

減圧にすることにより、酸化された物質の蒸発速度も早まり、いっそうの洗浄速度アップに寄与するものと考えられる。これはアッシングなどの大量気化物質が存在する場合にはその効果が大きくなると考えられる。

【0016】

【実施例】図1は、本発明に使用する誘電体バリア放電ランプの概略図である。図1において放電容器1は全長約150mmの合成石英製で、外径14mm肉厚1mmの内管2、内径約24mm肉厚1mmの外側管3を同軸に配置して中空円筒状の放電空間7を形成した構造である。外側管3は誘電体バリア放電の誘電体バリアと光取り出し窓部材を兼用しており、メッシュ電極4が設けられている。内側管の内面には光の反射板と誘電体バリア放電の電極を兼ねたアルミニウム薄膜電極5が設けられている。放電容器の放電空間7に放電ガスとして250トルのキセノンガスを封入した。ゲッター室8にはゲッター6が設けられている。ランプの内側空所9には、必要に応じて冷却流体例えば冷却窒素ガスが流せるようになっている。ここで電源10によって、該誘電体バリア放電ランプを入力20ワットで点灯した。その結果、波長172nmに最大放射値を有する紫外光が効率よく放射された。

【0017】図2は、上記ランプを使用したスライドガラスの表面洗浄方法の説明図である。図2において、11は処理室であって、その内部には、試料台12、その台の上に載せられた広さ1cm×2cmのスライドガラス13が配置され、その上部に上記ランプが合成石英製の照射窓14を介して配置されている。処理室11には、酸素もしくは酸素を含有するガスの酸化性流体入口15と排出口16とが設けてあり、排出口にはバルブ21を介して、真空排気装置22と連結されており、任意の圧力に減圧することが可能になっている。入口には、例えば、混合室17とバルブ18を介して、窒素ガス源19と酸素ガス源20が連結している。

【0018】このような照射装置を使用して、上記ランプの電気入力をも20ワットとし、照射窓とスライドガラス表面との距離d(cm)と処理室内の酸素の分圧p(気圧)とを変化せしめ、洗浄速度を調べた。尚、評価に用いたスライドガラスは、前処理としてイソプロピルアルコール(以下IPAという。)中で5分間超音波洗浄をし、自然乾燥後大気中に2、3日間放置したものを用いた。洗浄速度の評価には、純水の接触角を接触角計で測定した。表面の有機汚染層の厚さが厚い方が接触角が大きく、接触角が3度で約0.1分子層以下と言われている。また今回の試料の未照射の接触角は約49度であった。

【0019】結果は、図3に示す表の通りである。図3は接触角(度)のデータの説明図である。照射時間を5秒に固定し、照射距離d(mm)を変え、酸素分圧p(気圧)を振って接触角(度)を測定した結果をまとめ

た。この結果によれば、まず、大気圧下で照射距離1mmの時、接触角は30度となることがわかる。また、照射距離を1mmより大きくして減圧下で酸素分圧を下げて行くと接触角も小さくなって行くことが分かる。かなり酸素分圧が低い 10^{-3} 気圧から 10^{-4} 気圧の所でも、照射距離を大きくとることにより、接触角は大気圧の時よりも小さくすることが可能である。このことより、従来の大気圧下での洗浄に比べ、減圧下では照射距離を適当に選ぶことにより洗浄速度が向上することが分かる。さらに、酸素分圧を0.005気圧から0.05気圧の範囲に限定すると、接触角は大気圧下での半分程度になり、洗浄の効果は顕著である。

【0020】図4は、接触角(度)の照射時間(秒)による変化を、従来の条件と本発明で見いだされた減圧下での最適条件とで比較した結果のデータの説明図である。この結果によれば、従来は接触角が10度以下になるのに照射時間が30秒程度要していたのが、本発明では10秒の照射時間で4度まで接触角が小さくなっている。したがって、本発明では3倍の洗浄速度があるのがわかる。

【0021】

【発明の効果】誘電体バリア放電ランプを使った被処理物体表面または当該表面上の物質を酸化する方法は、該ランプと被処理物体表面との狭い領域、特に被処理物体表面近傍に、従来の低圧水銀ランプを用いる場合に比べ10倍以上の高い濃度のオゾンと活性酸化性分解物が生ずるので、被処理物体表面もしくは当該表面上の物を酸化するスピードが著しく大きい。その効果は減圧下でさらに向上することが認められ、ある条件ではいっそう顕著な効果が認められる。そして、大気圧下での処理で欠点であった照射距離がかせがないことでは、かなりの照射距離をとっても洗浄スピードを損なうことがない。また同様に表面の深い凹凸に対しても効果的に洗浄が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に使用する二重円筒型誘電体バリア放電ランプの一例の説明図である。

【図2】スライドガラスの表面洗浄方法の説明図である。

【図3】表面洗浄結果のデータの説明図である。

【図4】表面洗浄結果のデータの説明図である。

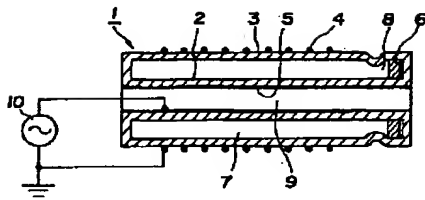
【符号の説明】

- | | |
|---|------------|
| 1 | 放電容器 |
| 2 | 内側管 |
| 3 | 外側管 |
| 4 | メッシュ電極 |
| 5 | アルミニウム薄膜電極 |
| 6 | ゲッター |
| 7 | 放電空間 |
| 8 | ゲッター室 |

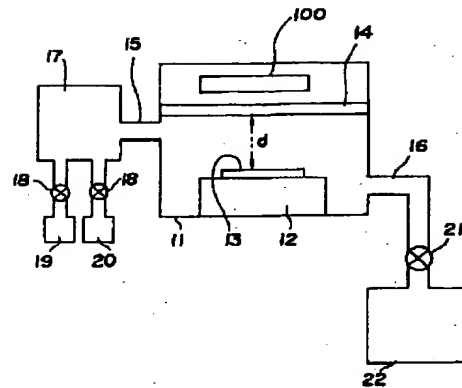
- 9 内側空所
10 電源
11 処理室
12 試料台
13 スライドガラス
14 照射窓
15 酸化性流体入口

- 16 酸化性流体排出口
17 混合室
18 バルブ
19 窒素ガス源
20 酸素ガス源
21 バルブ
22 真空排気装置

【図1】



【図2】



【図3】

$d \text{ (}\mu\text{m)}$	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	0.005	0.01	0.05	0.1	0.15	0.2
0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1	-	-	-	-	-	-	-	-	30
2.5	-	-	40	34	22	16	21	25	35
5	-	35	37	22	12	17	28	35	40
10	-	-	-	18	-	-	-	-	47
50	45	29	27	-	-	-	-	-	47

【図4】

	未照射	5秒	10秒	30秒
従来	49	29	16	7
本発明	49	11	4	-

フロントページの続き

(72)発明者 松野 博光

兵庫県姫路市別所町佐土1194番地 ウシオ
電機株式会社内

THIS PAGE BLANK (USPTO)